

**Neue Verfahren zur Darstellung  
von 2-Imino-oxazolidinen**

**Helmut Ascherl**



NEUE VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG  
VON 2-IMINO-OXAZOLIDINEN

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

LUDWIG - MAXIMILIANS - UNIVERSITÄT

zu München

vorgelegt

von

Helmut Ascherl

aus

Burghausen

Oktober 1957





## Neues Verfahren zur Darstellung von 2-alkyl- und 2-aryl-3-thioharnstoffen

### I.

Bei der Einwirkung von Natriumthiocyanat oder Natriumthiocyanat auf N,N'-disubstituierte Thioharnstoffe erhält man die entsprechenden N,N'-disubstituierten Carbodithioide<sup>1)</sup>. Wenn ein Substituent der erwähnten Thioharnstoffe eine 2-Substituentengruppe enthält, so entstehen, in Analogie zur Bildung von 2-alkyl- und 2-aryl-3-thioharnstoffen, auch 2-alkyl- und 2-aryl-3-thioharnstoffe.

#### 1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Erich SCHMIDT

#### 2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Rolf HUISGEN

Tag der mündlichen Prüfung:

18. DEZ. 1957

Die bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Darstellung derartiger Verbindungen<sup>2)</sup> sind nicht einfach, weisen oft die verfahrenstechnische Herstellung von Ausgangsstoffen voraus, erfordern größere Mengen von besonders reinen Ausgangsstoffen und machen eine mühsame Aufarbeitung des Rohproduktes notwendig. Das beschriebene Verfahren ist einfach und liefert in guter Ausbeute die gewünschten 2-alkyl- und 2-aryl-3-thioharnstoffe.

<sup>1)</sup> E. SCHMIDT u. R. HUISGEN, *Monatsh. Chem.* 87, 69 (1956);  
E. SCHMIDT, Dissertation, Univ. München 1956.

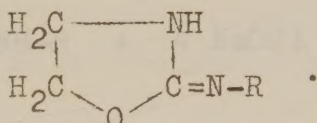
<sup>2)</sup> R. E. WILSON u. L. E. BROWN, *J. Chem. Soc.* 1948, 114 (1948).



## Neue Verfahren zur Darstellung von 2-Imino-oxazolidinen

### I.

Bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit oder Natriumchlorit auf N.N'-disubstituierte Thioharnstoffe erhält man die entsprechenden N.N'-disubstituierten Carbodiimide <sup>1)</sup>. Wenn ein Substituent der erwähnten Thioharnstoffe eine  $\beta$ -Oxyäthylgruppe ist, so entstehen, in Analogie zur Bildung von Isoharnstoffäthern aus Carbodiimiden und Alkoholen, durch intramolekulare Anlagerung der Hydroxylgruppe an die C=N-Doppelbindung basisch reagierende 2-(Alkyl- bzw. Arylimino)-oxazolidine



Die bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Darstellung derartiger Verbindungen <sup>2)</sup> sind nicht einfach, setzen oft die verlustreiche Bereitung von Ausgangsstoffen voraus, erfordern größere Mengen von besonders wirksamem Quecksilberoxyd und machen eine mühevollen Aufbereitung des anfallenden Gemisches von Quecksilbersulfid und -oxyd notwendig.

---

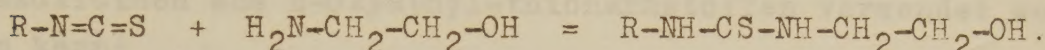
<sup>1)</sup> E.SCHMIDT u. M.SEEFELDER, Liebigs Ann.Chem. 571, 83 (1951); K.WAMSLER, Dissertation, Univ. München 1956.

<sup>2)</sup> R.H.WILEY u. L.L.BENNETT jr., Chem Reviews, 44, 464 (1949).



## II.

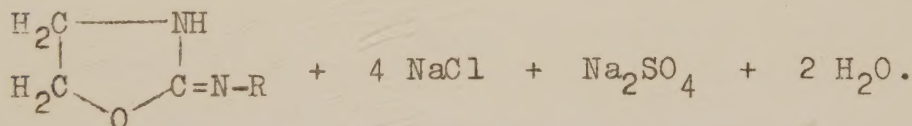
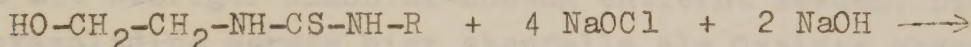
In der vorliegenden Untersuchung werden die zu verwendenden  $\beta$ -Oxyäthyl-thioharnstoffe aus Isothiocyanaten <sup>3)</sup> und Aminoäthanol in Methylenchlorid oder Petroläther erhalten:



Einige der dargestellten Thioharnstoffe, welche in Methylenchlorid löslich sind, können in diesem Lösungsmittel ohne vorherige Isolierung oxydiert werden.

## III.

Im Gegensatz zu den bisherigen Methoden erhält man 2-Imino-oxazolidine mühelos und in befriedigenden Ausbeuten, wenn man Natriumhypochlorit in alkalischer Lösung bei 0 bis +8° auf N.N'-disubstituierte Thioharnstoffe einwirken läßt:



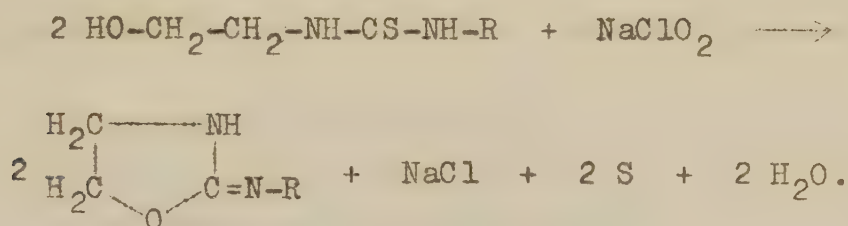
Das Reaktionsprodukt wird in gleichzeitig anwesendem Methylenchlorid, welches gegenüber Äther den Vorzug der Nichtbrennbarkeit besitzt, gelöst und aus dieser Lösung nach Abtrennung der wäßrigen Phase durch Zugabe von kristallisierter Oxalsäure als Oxalat gefällt. Zuvor können gegebenenfalls entstandene N-Chlor-Verbindungen mittels Natriumdithionit zerstört werden.

<sup>3)</sup> E. SCHMIDT und Mitarbeiter, Liebigs Ann.Chem. 568, 192 (1950); 585, 230 (1954); 594, 233 (1955).



#### IV.

Bemerkenswert ist, daß anstelle von Natriumhypochlorit mit Vorteil auch Natriumchlorit in wäßriger Lösung von Natriumcarbonat oder Ammoniak zur Darstellung von 2-Imino-oxazolidinen aus  $\beta$ -Oxyäthyl-thioharnstoffen verwendet werden kann:



Diese Reaktion wird bei etwa 25° ausgeführt, sie bedarf jedoch im Gegensatz zu der unter III beschriebenen der Katalyse durch geringe Mengen von Kupfersalz. Dieses wird zum Teil vom Reaktionsprodukt in der Methylenchlorid-Phase komplex gelöst, kann aber daraus größtenteils durch Ausschütteln mit wäßriger Ammoniak-Lösung entfernt werden. Die Imino-oxazolidine werden hier ebenfalls als Oxalate abgeschieden.

#### V.

Die Basen können aus den Oxalaten mittels wäßriger Kaliumhydroxyd-Lösung in Freiheit gesetzt werden. Als Lösungsmittel ist hier Äther zu verwenden, da die Verbindungen als Amine mit Methylenchlorid bei der Destillationstemperatur höhermolekulare Kondensationsprodukte liefern würden.



## VI.

Nach den beschriebenen Methoden wurden außer den bereits bekannten

2-Methylimino-oxazolidin,  
2-Allylimino-oxazolidin und  
2-Phenylimino-oxazolidin

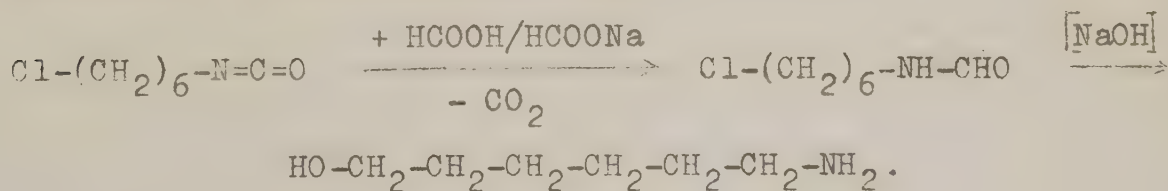
die folgenden, bisher unbekannten Verbindungen dargestellt:

2-Isopropylimino-oxazolidin  
2-(n-Butyl-imino)-oxazolidin  
2-(n-Dodecyl-imino)-oxazolidin  
2-Cyclohexylimino-oxazolidin  
2-(tert.-Butyl-imino)-oxazolidin  
2-(p-Dimethylaminophenyl-imino)-oxazolidin.

Versuche zur Darstellung von 2-(tert.-Octyl-imino)-oxazolidin (2-[2.4.4-Trimethylpentyl-(2)-imino]-oxazolidin) sind beschrieben.

## VII.

Vorbereitend für Versuche mit längerkettigen Aminoalkoholen wurde 6-Aminohexanol-(1) aus dem bei der technischen Darstellung von Hexamethylendiisocyanat als Nebenprodukt anfallenden 6-Chlor-n-hexyl-(1)-isocyanat durch Einwirkung von Ameisensäure und Natriumformiat und anschließende alkalische Verseifung dargestellt:





## L e b e n s l a u f

Am 25. Januar 1929 wurde ich in Burghausen (Oberbayern) als Sohn des Chemikers Dr. Alfons Ascherl und seiner Ehefrau Irmgart geb. von Eggelkraut geboren.

Von 1935 bis 1939 besuchte ich die Volksschule in Burghausen. Im April 1939 trat ich an die Oberschule Burghausen über und legte dort im Sommer 1947 die Reifeprüfung ab.

Nach 1/2-jähriger Tätigkeit in einem chemischen Industrielaboratorium begann ich im Sommer 1948, zunächst für 2 Semester an der Phil.-theol. Hochschule in Passau, mit dem Chemiestudium, welches ich ab Sommersemester 1949 an der Universität München fortsetzte. Im Januar 1954 legte ich die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab und begann anschließend mit der Diplomarbeit und der vorliegenden Dissertation.





